


PRODUCTION OF PHOSPHORIC ACID MONOESTER CONTAINING FLUOROALKYL GROUP**Patent number:** JP3123786**Publication date:** 1991-05-27**Inventor:** KIGAWA KOUJI; MASUTANI TETSUYA; MAEDA MASAHIKO**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:****- International:** C07F9/09**- european:****Application number:** JP19890262571 19891006**Priority number(s):** JP19890262571 19891006**Also published as:** WO9104978 (A1)

Abstract not available for JP3123786

Abstract of corresponding document: **WO9104978**

A monofluoroalkyl ester of phosphoric acid represented by formula (I), [wherein Rf represents a perfluoroalkyl group or an omega -hydroperfluoroalkyl group having 3 to 21 carbon atoms; B represents a divalent group bonding the Rf group and a chain of -(CH2)n-; m is an integer of 0 or 1; and n is an integer of 1 to 4] is obtained at high selectivity by reacting a fluoroalkylated alkanol represented by the formula: Rf-Bm-(CH2)n-OH, wherein Rf, B, m and n are each as defined above, with orthophosphoric acid in such proportions that 0.5 to 2.0 moles of the latter is used per mole of the former by heating while effecting azeotropic dehydration or vacuum dehydration.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-123786

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月27日

C 07 F 9/09

J

8619-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 フルオロアルキル基含有リン酸モノエステルの製法

⑯ 特 願 平1-262571

⑰ 出 願 平1(1989)10月6日

⑱ 発 明 者 木 河 浩 司 大阪府摂津市一津屋2丁目21-21 江風寮

⑲ 発 明 者 榎 谷 哲 也 大阪府大阪市北区長柄東1-4-24-1106

⑳ 発 明 者 前 田 昌 彦 大阪府寝屋川市明德1-3-41-502

㉑ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉒ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

フルオロアルキル基含有リン酸モノエステルの製法

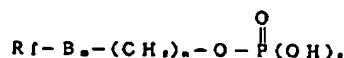
2. 特許請求の範囲

1. 式: $Rf-B-(CH_2)_n-OH$

[式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基またはω-ハイドロパーフルオロアルキル基、BはRf基と $-(CH_2)_n-$ 鎖を結合する2価の基、mは0または1およびnは1～4の整数を表す。]

で示されるフルオロアルキル基含有アルカノールとオルトリン酸とを前者1モル当たり後者0.5～2.0モルの割合で共沸脱水または減圧脱水下に加熱反応させて

式:



[式中、Rf、B、mおよびnは上記と同意義。]

で示される化合物を得ることを特徴とするフルオ

ロアルキル基含有リン酸モノエステルの製法。

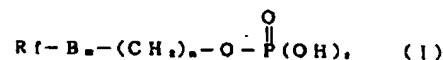
3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はフルオロアルキル基含有リン酸モノエステルの新規な製法に関する。

[従来の技術]

式:



[式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基またはω-ハイドロパーフルオロアルキル基、BはRf基と $-(CH_2)_n-$ 鎖を結合する2価の基、mは0または1およびnは1～4の整数を表す。]

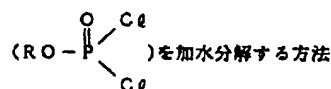
で示されるフルオロアルキル基含有リン酸モノエステルおよびその塩は既知の化合物であって、界面活性剤、繊維、紙、皮革、金属、プラスチック、木材およびセラミックス等の表面処理剤として広く使用されている。

フルオロアルキル基含有リン酸エステル類の製

法が、特公昭54-7776号公報、特公昭56-29875号公報、特公昭57-48158号公報および特開昭60-64990号公報に記載されている。しかしながら、これらの製法により得られたフルオロアルキル基含有リン酸エステル類は、モノアルキル型、ジアルキル型およびトリアルキル型の二者または三者が混在する広い組成分布を有する。

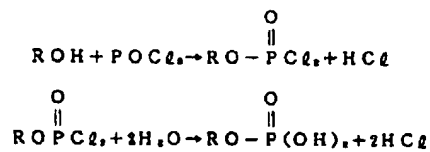
一方、一般的なリン酸モノエステルの製法として、以下のような方法が知られている。

i) ROHをオキシ塩化リンと反応させて得られるモノアルキルホスホロジクロリデート



(サッセ(K. SASSE)編、メトードン・デル・オルガニッシェン・ヘー(Methoden der Organischen Chemie)、第12/2巻、第163~164頁、特開昭50-64226号公報)。

ii) ROHに予め水を添加し、五酸化リンを反



特に、i)の方法はアルキルクロライドの副生を伴うのでモノエステルの収率を上げるのが困難である。

ii) および iii)の方法は、モノエステルとジエステルの比率のみをみれば、水または正リン酸の量を多くすればモノエステルの割合が大きくなるが、その反面無機オルトリン酸の生成量が著しく増大する。つまり、リンの反応率が極めて低く、しかも製品への無機オルトリン酸の多量の混入は用途によっては好ましくない影響を与えるため、その利用分野が制限される。

iv)の方法は、反応によって副生する無機オルトリン酸の生成量がポリリン酸の平均縮合度の逆数にほぼ比例するので、無機オルトリン酸の生成量を少なくするには縮合度の非常に高いポリリン酸を使用しなければならないが、このような高縮

合させる方法(特公昭41-14416号公報)。

iii) アルコールに正リン酸と五酸化リンを別々にまたは同時に反応させる方法(特公昭42-6730号公報)。

iv) ROHを縮合リン酸(ポリリン酸)と反応させる方法[ネルソン(A. K. Nelson)ら：インオーガニック・ケミストリー(Inorganic Chemistry)、第2巻、第775~777頁(1963年)、クラーク(F. B. Clarke)ら：ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー(Journal of the American Chemical Society)、第88巻、第4401~4405頁(1966年)]。

しかしながら、上記方法は次に示すような欠点を有し、工業的方法として不利である。

i)の方法は、下記の反応式に示すように、1モルのモノエステルを製造するのに3モルの塩酸が発生して装置が著しく腐蝕するので、塩酸を処理しなければならないという困難な問題が存在する。

合度のポリリン酸を工業的に製造するのは製造釜の材質等の制約から極めて困難である。

[発明の目的]

本発明は上記問題点に鑑み成されたものであり、その目的は、生成選択性の高いフルオロアルキル基含有リン酸モノエステルの製法を提供することにある。

[発明の開示]

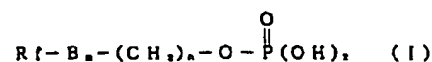
本発明は、



[式中、Rは炭素数3~21のパーフルオロアルキル基またはω-ハイドロパーフルオロアルキル基、BはR基と-(CH₂)_n-鎖を結合する2価の基、mは0または1およびnは1~4の整数を表す。]

で示されるフルオロアルキル基含有アルコールとオルトリン酸とを前者1モル当たり後者0.5~2.0モルの割合で共沸脱水または減圧脱水下に加熱反応させて

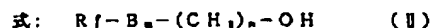
式:



〔式中、Rf、B、mおよびnは上記と同意義。〕

で示される化合物を得ることを特徴とするフルオロアルキル基含有リン酸モノエステルの製法に関する。

本発明の方法において、

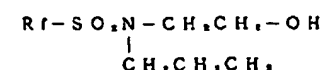
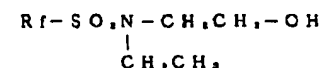
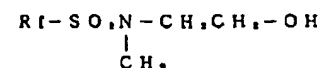
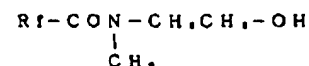
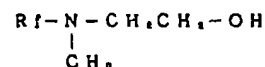
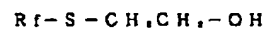
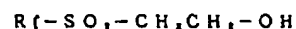
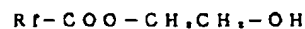
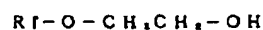
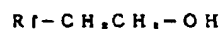


〔式中、Rf、B、mおよびnは前記と同意義。〕

で示されるフルオロアルキル基含有アルコール1モルを、好ましくは溶媒中で、0.5~2.0モル、好ましくは0.9~1.1モルのオルトリン酸と、100~150℃、好ましくは120~140℃の温度で2~20時間、共沸脱水または減圧脱水下に反応させる。

オルトリン酸の使用量が0.5モルより少ないとジエステルの生成量が増大し、2.0モルより多いとオルトリン酸が無駄であり、またその回収にも手間がかかる。共沸脱水を行う場合、共沸用

キル基のものの両方を含む。具体例を以下に挙げる。



〔実施例〕

実施例1

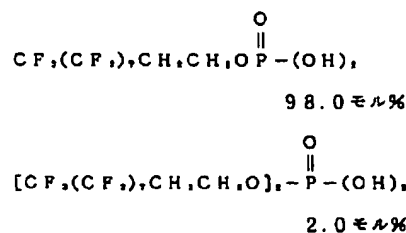
溶媒として例えば、ベンゼン、キシレン、トルエン、シクロヘキサンなどの炭素数5~7の飽和脂環式炭化水素、ベンゾトリフルオライド等が使用される。減圧脱水による場合、通常100mmHg程度の減圧下、脱水しながら120℃で約15時間反応させるのが好適である。

反応終了後、反応溶媒および未反応のリン酸を濾過、乾燥することでリン酸モノエステルを高収率で得ることができる。

式(I)および(II)中、Rfは、直鎖状、分枝状、環状(例えば、パーフルオロシクロヘキシル)またはこれらを組み合わせた構造のものを含む。また、Bは例えば、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_3-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-NR'-$ 、 $-CH_2CH(OR')-$ 、 $-CO-NR'-$ または $-SO_2-NR'-$ (ここで、pは1~6の整数、R'は水素または炭素数1~5のアルキル基を表す。)である。

アルコール(II)は、Rfがパーフルオロアルキル基のものとω-ハイドロパーフルオロアル

反応容器にキシレン150mlをとり、2-パーフルオロオクチルエタノール92.8g(0.2モル)および85%リン酸23.0g(0.2モル)を加え、反応容器を150℃の油浴に浸し、充分に攪拌しつつ共沸脱水下に10時間反応させた。反応終了後、溶媒を濾別し、乾燥してワックス状固体107.0gを得た。この最終生成物をシリル化後、GCにより分析し、次の結果を得た。

実施例2

反応容器にキシレン20mlをとり、 $C_nF_{2n+1}-CH_2CH_2OH$ (n=6、8、10、12および14のもののモル比3:65:23:7:2)23.2g(48.0ミリモル)および85%リン酸5.8g(50.0ミリモル)を加え、反応容器を150

での油溶に浸し、充分に攪拌しつつ共沸脱水下に10時間反応させた。反応終了後、溶媒を蒸別し、乾燥してワックス状固体24.5gを得た。この最終生成物をシリル化後、GCにより分析し、次の結果を得た。

リン酸モノエステル	98.0モル%
リン酸ジエステル	2.0モル%

比較例

攪拌機、ジムロー冷却器および滴下ロートを備えた300mlフラスコに、オキシ塩化リン46.0g(0.3モル)を入れ、攪拌下に100mlの1,1-トリフルオロ-2,2,2-トリクロロエタンに溶解した2-パーフルオロオクチルエタノール46.4g(0.1モル)を30分かけて滴下した。このとき、発熱が生じ、HClガスが発生した。発熱終了後、70℃で2時間加熱した。次いで減圧下に副生したHClと過剰のオキシ塩化リンを除去し、水50gを加え、100℃でさらに2時間加水分解した。内容物を乾固してワックス状固体54.0gを得た。この最終生成物をシリル

化後、GCにより分析し、次の結果を得た。

リン酸モノエステル	89.0モル%
リン酸ジエステル	10.0モル%
リン酸トリエステル	1.0モル%

【発明の効果】

本発明の方法は、下記のような利点を有する。

リン酸モノエステルを高収率で得ることができる。

オルトリン酸を用いるので塩酸が発生せず、処理が容易である。

過剰なリン酸を用いないため回収工程が不要である。

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 青山 徹 ほか1名